

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されて
る事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed
in this Office.

出願年月日
Date of Application: 2001年 8月28日

出願番号
Application Number: 特願2001-257420

条約による外国への出願
している優先権の主張の基礎
となる出願の国コードと出願

country code and number
of our priority application,
used for filing abroad
under the Paris Convention, is
JP2001-257420

願人
Applicant(s): 三菱化学株式会社

2006年 6月23日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

中 嶋



CERTIFIED COPY OF
PRIORITY DOCUMENT

出証番号 出証特2006-3046545

【書類名】 特許願

【整理番号】 J07389

【提出日】 平成13年 8月28日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C09K 11/08

【発明の名称】 蛍光体及びそれを用いた発光素子、並びに画像表示装置、照明装置

【請求項の数】 16

【発明者】

 【住所又は居所】 神奈川県横浜市青葉区鴨志田町 1 0 0 0 番地 三菱化学株式会社内

 【氏名】 下村 康夫

【発明者】

 【住所又は居所】 神奈川県横浜市青葉区鴨志田町 1 0 0 0 番地 三菱化学株式会社内

 【氏名】 木島 直人

【特許出願人】

 【識別番号】 000005968

 【氏名又は名称】 三菱化学株式会社

【代理人】

 【識別番号】 100103997

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 長谷川 暁司

【手数料の表示】

 【予納台帳番号】 035035

 【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

 【物件名】 明細書 1

 【物件名】 図面 1

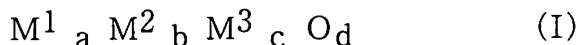
【物件名】 要約書 1
【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 蛍光体及びそれを用いた発光素子、並びに画像表示装置、照明装置

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 下記一般式(I) で表されるガーネット結晶構造の化合物を母体とし、該母体内に発光中心イオンを含有してなることを特徴とする蛍光体。



〔式(I) 中、 M^1 は 2 価の金属元素、 M^2 は 3 価の金属元素、 M^3 は 4 価の金属元素をそれぞれ示し、 a は 2. 7 ~ 3. 3、 b は 1. 8 ~ 2. 2、 c は 2. 7 ~ 3. 3、 d は 11. 0 ~ 13. 0 の範囲の数である。〕

【請求項 2】 式(I) における 2 価の金属元素 M^1 が、Mg、Ca、Zn、Sr、Cd、及びBa からなる群から選択された少なくとも 1 種である請求項 1 に記載の蛍光体。

【請求項 3】 式(I) における 2 価の金属元素 M^1 が、Mg、Ca、又はZnである請求項 2 に記載の蛍光体。

【請求項 4】 式(I) における 3 価の金属元素 M^2 が、Al、Sc、Ga、Y、In、La、Gd、及びLu からなる群から選択された少なくとも 1 種である請求項 1 乃至 3 のいずれかに記載の蛍光体。

【請求項 5】 式(I) における 3 価の金属元素 M^2 が、Al、Sc、Y、又はLuである請求項 4 に記載の蛍光体。

【請求項 6】 式(I) における 4 価の金属元素 M^3 が、Si、Ti、Ge、Zr、Sn、及びHf からなる群から選択された少なくとも 1 種である請求項 1 乃至 5 のいずれかに記載の蛍光体。

【請求項 7】 式(I) における 4 価の金属元素 M^3 が、Si、Ge、又はSnである請求項 6 に記載の蛍光体。

【請求項 8】 発光中心イオンが、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、及びYb からなる群から選択された少なくとも 1 種の元素である請求項 1 乃至 7 のいずれかに記載の蛍光体。

【請求項 9】 発光中心イオンが、3 価の C e である請求項 8 に記載の蛍光体。

【請求項 10】 式(I) における 2 価の金属元素 M¹ が C a であり、3 価の金属元素 M² が S c であり、4 価の金属元素 M³ が S i である請求項 1 乃至 9 のいずれかに記載の蛍光体。

【請求項 11】 式(I) における 2 価の金属元素 M¹ が C a と M g であり、3 価の金属元素 M² が S c と Y、又は S c と L u であり、4 価の金属元素 M³ が S i である請求項 1 乃至 9 のいずれかに記載の蛍光体。

【請求項 12】 発光中心イオンの含有量が、母体化合物 1 式量当たり 0.0001～0.3 モルである請求項 1 乃至 11 のいずれかに記載の蛍光体。

【請求項 13】 発光色を、X Y Z 表色系で表したときの色度座標 x と y の和が、 $(x + y) \geq 0.6$ を満足する請求項 1 乃至 12 のいずれかに記載の蛍光体。

【請求項 14】 波長変換材料としての請求項 1 乃至 13 のいずれかに記載の蛍光体と、紫外光から可視光の範囲の光を発光する半導体発光素子とから構成されてなることを特徴とする発光素子。

【請求項 15】 請求項 14 記載の発光素子を光源とする画像表示装置。

【請求項 16】 請求項 14 記載の発光素子を光源とする照明装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、母体化合物が発光中心イオンを含有する蛍光体、更に詳しくは、波長変換材料として、紫外光から可視光の範囲の光を吸収してより長波長の可視光を発し、発光ダイオード (LED) やレーザーダイオード (LD) 等の半導体発光素子と組み合わせることにより演色性の高い発光素子を構成することができる蛍光体、及び、それを用いた発光素子、並びにその発光素子を光源とする画像表示装置、照明装置に関する。

【0002】

【従来の技術】

従来より、半導体発光素子としての窒化ガリウム（GaN）系青色発光ダイオードと、波長変換材料としての蛍光体とを組み合わせ構成される白色発光の発光素子が、消費電力が小さく長寿命であるという特徴を活かして画像表示装置や照明装置の発光源として注目されている。

【0003】

この発光素子は、そこで用いられる蛍光体が、GaN系青色発光ダイオードの発する青色領域の可視光を吸収して黄色光を発光することから、蛍光体に吸収されなかったダイオードの青色光との混色により白色の発光が得られるものであって、その蛍光体としては、代表的には、イットリウム・アルミニウム複合酸化物（ $Y_3Al_5O_{12}$ ）を母体とし、該母体内に発光中心イオンとしてのセリウム（Ce）を含有してなる蛍光体が知られているが、この蛍光体は、焼成温度が高い等、製造が必ずしも容易と言えるものではなかった。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

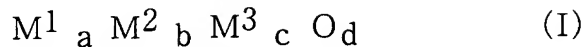
本発明は、前述の従来技術に鑑み、製造が容易な蛍光体を、更には、より演色性の高い発光素子を得ることができる蛍光体を開発すべくなされたものであって、従って、本発明は、製造が容易であると共に、演色性の高い発光素子を得ることができる蛍光体、及び、その蛍光体を用いた発光素子、並びに、その発光素子を光源とする画像表示装置及び照明装置を提供することを目的とする。

【0005】

【課題を解決するための手段】

本発明者等は、前記課題を解決すべく鋭意検討した結果、特定のガーネット結晶構造の化合物を母体とし、該母体内に発光中心イオンを含有してなる蛍光体が、前記目的を達成できることを見出し本発明に到達したもので、従って、本発明は、下記一般式(I)で表されるガーネット結晶構造の化合物を母体とし、該母体内に発光中心イオンを含有してなる蛍光体、及び、波長変換材料としての該蛍光体と、紫外光から可視光の範囲の光を発光する半導体発光素子とから構成されてなる発光素子、並びに、該発光素子を光源とする画像表示装置及び照明装置、を要旨とする。

【0006】



〔式(I) 中、 M^1 は2価の金属元素、 M^2 は3価の金属元素、 M^3 は4価の金属元素をそれぞれ示し、 a は2.7～3.3、 b は1.8～2.2、 c は2.7～3.3、 d は11.0～13.0の範囲の数である。〕

【0007】

【発明の実施の形態】

本発明の蛍光体は、前記一般式(I) で表されるガーネット結晶構造の化合物を母体とするものであり、一般に、 M^1 、 M^2 、及び M^3 の金属元素を含む複合酸化物であり、 $M^1_3 M^2_2 M^3_3 O_{12}$ で表される公知のガーネット結晶構造の化合物の中で、本発明においては、その M^1 が2価、 M^2 が3価、 M^3 が4価の金属元素である化合物を蛍光体の母体とすることを特徴とする。

【0008】

即ち、本発明は、蛍光体の母体として、例えば、前記 $Y_3 Al_5 O_{12}$ 等の複合酸化物が知られ、又、 M^1 が2価、 M^2 が3価、 M^3 が4価の金属元素のガーネット結晶構造の化合物も前述の如く知られているものの、蛍光体としての特性はその母体を構成する元素及びその原子価等によって大きく変化するのに対して、この M^1 が2価、 M^2 が3価、 M^3 が4価の金属元素のガーネット結晶構造の化合物が蛍光体の母体として優れていることを見出したことに依拠するものである。

【0009】

ここで、式(I) における2価の金属元素 M^1 としては、発光効率等の面から、Mg、Ca、Zn、Sr、Cd、及びBaからなる群から選択された少なくとも1種であるのが好ましく、Mg、Ca、又はZnであるのが更に好ましく、Ca、又はCaとMgであるのが特に好ましい。

【0010】

又、式(I) における3価の金属元素 M^2 としては、同様の面から、Al、Sc、Ga、Y、In、La、Gd、及びLuからなる群から選択された少なくとも1種であるのが好ましく、Al、Sc、Y、又はLuであるのが更に好ましく、

S c、又はS cとY、又はS cとL uであるのが特に好ましい。

【0011】

又、式(I)における4価の金属元素 M^3 としては、同様の面から、S i、T i、G e、Z r、S n、及びH fからなる群から選択された少なくとも1種であるのが好ましく、S i、G e、又はS nである更に好ましく、S iであるのが特に好ましい。

【0012】

又、ガーネット結晶構造は、一般には、前述したように、式(I)におけるaが3、bが2、cが3で、dが12の体心立方格子の結晶であるが、本発明においては、後述する発光中心イオンの元素が、 M^1 、 M^2 、 M^3 のいずれかの金属元素の結晶格子の位置に置換するか、或いは、結晶格子間の隙間に配置する等により、式(I)においてaが3、bが2、cが3で、dが12とはならない場合もあり得、従って、aは2.7~3.3、bは1.8~2.2、cは2.7~3.3、dは11.0~13.0の範囲の数をとることとなり、aは2.9~3.1、bは1.95~2.05、cは2.9~3.1の範囲の数であるのがそれぞれ好ましく、dは11.65~12.35の範囲の数であるのが好ましい。

【0013】

又、前記ガーネット結晶構造の化合物母体内に含有される発光中心イオンとしては、前記と同様の面から、C r、M n、F e、C o、N i、C u、C e、P r、N d、S m、E u、T b、D y、H o、E r、T m、及びY bからなる群から選択された少なくとも1種の2~4価の元素であるのが好ましく、2価のM n、3価のC e、2~3価のE u、又は3価のT bであるのが更に好ましく、3価のC eであるのが特に好ましい。

【0014】

本発明の前記蛍光体は、前記一般式(I)における2価の金属元素 M^1 源化合物、3価の金属元素 M^2 源化合物、及び4価の金属元素 M^3 源化合物、並びに、発光中心イオンの元素源化合物を、ハンマーミル、ロールミル、ボールミル、ジェットミル等の乾式粉碎機を用いて粉碎した後、リボンブレンダー、V型ブレンダー、ヘンシェルミキサー等の混合機により混合するか、或いは、混合した後、乾

式粉碎機を用いて粉碎する乾式法、又は、水等の媒体中にこれらの化合物を加え、媒体攪拌式粉碎機等の湿式粉碎機を用いて粉碎及び混合するか、或いは、これらの化合物を乾式粉碎機により粉碎した後、水等の媒体中に加え混合することにより調製されたスラリーを、噴霧乾燥等により乾燥させる湿式法により、調製した粉碎混合物を、加熱処理して焼成することにより製造される。

【0015】

これらの粉碎混合法の中で、特に、発光中心イオンの元素源化合物においては、少量の化合物を全体に均一に混合、分散させる必要があることから液体媒体を用いるのが好ましく、又、他の元素源化合物において全体に均一な混合が得られる面からも、後者湿式法が好ましく、又、加熱処理法としては、アルミナや石英製の坩堝やトレイ等の耐熱容器中で、通常1000～1600℃、好ましくは1200～1500℃の温度で、大気、酸素、一酸化炭素、二酸化炭素、窒素、水素、アルゴン等の気体の単独或いは混合雰囲気下、10分～24時間、加熱することによりなされる。尚、加熱処理後、必要に応じて、洗浄、乾燥、分級処理等がなされる。

【0016】

尚、前記加熱雰囲気としては、発光中心イオンの元素が発光に寄与するイオン状態（価数）を得るために必要な雰囲気が選択され、例えば、3価のEu等の場合には、大気、酸素、窒素、アルゴン等の酸化或いは中性雰囲気下、3価のCe等の場合には、大気、一酸化炭素、二酸化炭素、窒素等の弱酸化或いは弱還元雰囲気下、2価のMn、2価のEu、3価のTb等の場合には、一酸化炭素、窒素、水素、アルゴン等の中性若しくは還元雰囲気下、が採られる。

【0017】

又、ここで、M¹ 源化合物、M² 源化合物、及びM³ 源化合物、並びに、発光中心イオンの元素源化合物としては、M¹、M²、及びM³、並びに発光中心イオンの元素の各酸化物、水酸化物、炭酸塩、硝酸塩、硫酸塩、蔞酸塩、カルボン酸塩、ハロゲン化物等が挙げられ、これらの中から、複合酸化物への反応性、及び、焼成時におけるNO_x、SO_x等の非発生性等を考慮して選択される。

【0018】

2 価の金属元素 M^1 として好ましいとする前記 Mg 、 Ca 、及び Zn について、それらの M^1 源化合物を具体的に例示すれば、 Mg 源化合物としては、 MgO 、 $Mg(OH)_2$ 、 $MgCO_3$ 、 $Mg(OH)_2 \cdot 3MgCO_3 \cdot 3H_2O$ 、 $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 、 $MgSO_4$ 、 $Mg(OCO)_2 \cdot 2H_2O$ 、 $Mg(OCOCH_3)_2 \cdot 4H_2O$ 、 $MgCl_2$ 等が、又、 Ca 源化合物としては、 CaO 、 $Ca(OH)_2$ 、 $CaCO_3$ 、 $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ 、 $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ 、 $Ca(OCO)_2 \cdot H_2O$ 、 $Ca(OCOCH_3)_2 \cdot H_2O$ 、 $CaCl_2$ 等が、又、 Zn 源化合物としては、 ZnO 、 $Zn(OH)_2$ 、 $ZnCO_3$ 、 $Zn(NO_3)_2$ 、 $Zn(OCO)_2$ 、 $Zn(OCOCH_3)_2$ 、 $ZnCl_2$ 等が、それぞれ挙げられる。

【0019】

又、3 価の金属元素 M^2 として好ましいとする前記 Al 、 Sc 、 Y 、及び Lu について、それらの M^2 源化合物を具体的に例示するば、 Al 源化合物としては、 Al_2O_3 、 $Al(OH)_3$ 、 $AlOOH$ 、 $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ 、 $Al_2(SO_4)_3$ 、 $AlCl_3$ 等が、又、 Sc 源化合物としは、 Sc_2O_3 、 $Sc(OH)_3$ 、 $Sc_2(CO_3)_3$ 、 $Sc(NO_3)_3$ 、 $Sc_2(SO_4)_3$ 、 $Sc_2(OCO)_6$ 、 $Sc(OCOCH_3)_3$ 、 $ScCl_3$ 等が、又、 Y 源化合物としは、 Y_2O_3 、 $Y(OH)_3$ 、 $Y_2(CO_3)_3$ 、 $Y(NO_3)_3$ 、 $Y_2(SO_4)_3$ 、 $Y_2(OCO)_6$ 、 YCl_3 等が、又、 Lu 源化合物としは、 Lu_2O_3 、 $Lu_2(SO_4)_3$ 、 $LuCl_3$ 等が、それぞれ挙げられる。

【0020】

又、4 価の金属元素 M^3 として好ましいとする前記 Si 、 Ge 、及び Sn について、それらの M^3 源化合物を具体的に例示すれば、 Si 源化合物としは、 SiO_2 、 H_4SiO_4 、 $Si(OCOCH_3)_4$ 等が、又、 Ge 源化合物としは、 GeO_2 、 $Ge(OH)_4$ 、 $Ge(OCOCH_3)_4$ 、 $GeCl_4$ 等が、又、 Sn 源化合物としは、 SnO_2 、 $SnO_2 \cdot nH_2O$ 、 $Sn(NO_3)_4$ 、 $Sn(OCOCH_3)_4$ 、 $SnCl_4$ 等が、それぞれ挙げられる。

【0021】

更に、発光中心イオンの元素として好ましいとする前記 Mn 、 Ce 、 Eu 、及

びTbについて、それらの元素源化合物を具体的に例示すれば、Mn源としては、 MnO_2 、 Mn_2O_3 、 Mn_3O_4 、 MnOOH 、 MnCO_3 、 $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ 、 MnSO_4 、 $\text{Mn}(\text{OCOCH}_3)_2$ 、 $\text{Mn}(\text{OCOCH}_3)_3$ 、 MnCl_2 、 MnCl_3 等が、又、Ce源化合物としは、 Ce_2O_3 、 CeO_2 、 $\text{Ce}(\text{OH})_3$ 、 $\text{Ce}(\text{OH})_4$ 、 $\text{Ce}_2(\text{CO}_3)_3$ 、 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 、 $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$ 、 $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ 、 $\text{Ce}_2(\text{OCO})_6$ 、 $\text{Ce}(\text{OCOCH}_3)_3$ 、 CeCl_3 、 CeCl_4 等が、又、Eu源化合物としは、 Eu_2O_3 、 $\text{Eu}_2(\text{SO}_4)_3$ 、 $\text{Eu}_2(\text{OCO})_6$ 、 EuCl_2 、 EuCl_3 等が、又、Tb源化合物としは、 Tb_2O_3 、 Tb_4O_7 、 $\text{Tb}_2(\text{CO}_3)_3$ 、 $\text{Tb}_2(\text{SO}_4)_3$ 、 TbCl_3 等が、それぞれ挙げられる。

【0022】

以上、前記ガーネット結晶構造の化合物を母体とし、該母体内に前記発光中心イオンを含有してなる本発明の蛍光体は、その発光中心イオンの含有量が、母体化合物1式量当たり0.0001～0.3モルであるのが好ましく、0.001～0.15モルであるのが更に好ましい。発光中心イオンの含有量が、前記範囲未満では、発光強度が小さくなる傾向となり、一方、前記範囲超過でも、濃度消光と呼ばれる現象により、やはり発光強度が減少する傾向となる。

【0023】

又、本発明の蛍光体は、波長変換材料として用いられたとき、例えば、発光中心イオンが3価のCeである場合、紫外光から青色領域の可視光の範囲の光を吸収して、緑色、黄色、橙色、赤色、或いはそれらの中間色等の、より長波長の可視光を発する。その励起光の散乱成分を含まない、蛍光体の発光のみを分光測定した場合の発光色を、JIS Z8701で規定されるXYZ表色系で表したときの色度座標xとyの和が、 $(x+y) \geq 0.6$ を満足するのが好ましく、 $(x+y) \geq 0.8$ を満足するのが更に好ましい。

【0024】

本発明の発光素子は、波長変換材料としての前記蛍光体と、LEDやLD等の半導体発光素子とから構成されてなり、半導体発光素子の発する紫外光から可視光の範囲の光を吸収してより長波長の可視光を発する演色性の高い発光素子であ

り、カラー液晶ディスプレイ等の画像表示装置や面発光等の照明装置等の光源として好適である。

【0025】

本発明の発光素子を図面に基づいて説明すると、図2は、波長変換材料としての本発明の蛍光体と、半導体発光素子とから構成される発光素子の一実施例を示す模式的断面図、図3は、図2に示す発光素子を組み込んだ面発光照明装置の一実施例を示す模式的断面図であり、図2及び図3において、1は発光素子、2はマウントリード、3はインナーリード、4は半導体発光素子、5は蛍光体含有樹脂部、6は導電性ワイヤー、7はモールド部材、8は面発光照明装置、9は拡散板、10は保持ケースである。

【0026】

本発明の発光素子1は、図2に示されるように、一般的な砲弾型の形態をなし、マウントリード2の上部カップ内には、Ga₂N系青色発光ダイオード等からなる半導体発光素子4が、その上が、本発明の蛍光体をエポキシ樹脂やアクリル樹脂等のバインダーに混合、分散させ、カップ内に流し込むことにより形成された蛍光体含有樹脂部5で被覆されることにより固定されている。一方、半導体発光素子4とマウントリード2、及び半導体発光素子4とインナーリード3は、それぞれ導電性ワイヤー6、6で導通されており、これら全体がエポキシ樹脂等によるモールド部材7で被覆、保護されてなる。

【0027】

又、この発光素子1を組み込んだ面発光照明装置8は、図3に示されるように、内面を白色の平滑面等の光不透過性とした方形の保持ケース10の底面に、多数の発光素子1を、その外側に発光素子1の駆動のための電源及び回路等（図示せず。）を設けて配置し、保持ケース10の蓋部に相当する箇所、乳白色としたアクリル板等の拡散板9を発光の均一化のために固定してなる。

【0028】

そして、面発光照明装置8を駆動して、発光素子1の半導体発光素子4に電圧を印加することにより青色光等を発光させ、その発光の一部を、蛍光体含有樹脂部5における波長変換材料としての本発明の蛍光体が吸収し、より長波長の光を

発光し、一方、蛍光体に吸収されなかった青色光等との混色により演色性の高い発光が得られ、この光が拡散板 9 を透過して、図面上方に出射され、保持ケース 10 の拡散板 9 面内において均一な明るさの照明光が得られることとなる。

【0029】

【実施例】

以下、本発明を実施例によりさらに具体的に説明するが、本発明はその要旨を越えない限り以下の実施例に限定されるものではない。

【0030】

実施例 1

M¹ 源化合物として CaCO₃ ; 0.0297 モル、M² 源化合物として Sc₂O₃ ; 0.01 モル、及び M³ 源化合物として SiO₂ ; 0.03 モル、並びに発光中心イオンの元素源化合物として Ce(OCOCH₃)₃ ; 0.0003 モルを純水と共に、アルミナ製容器及びビーズの湿式ボールミル中で粉碎、混合し、乾燥後、ナイロンメッシュを通過させた後、得られた粉碎混合物をアルミナ製坩堝中で、大気下、1400℃で2時間、加熱することにより焼成し、引き続いて、水洗浄、乾燥、及び分級処理を行うことにより蛍光体を製造した。

【0031】

得られた蛍光体は、粉末 X 線回折による解析により、表 1 に示す組成のガーネット結晶構造の化合物を母体とし、該母体内に発光中心イオンとして 3 価の Ce を含有するものであることが確認された。又、この蛍光体の発光スペクトルと励起スペクトルを測定し、図 1 に示した。この発光スペクトルから、JIS Z 8722 で規定される XYZ 表色系における色度座標 x と y を、波長間隔 5 nm として算出したところ、x = 0.28、y = 0.54 であり、x + y = 0.82 であった。又、この蛍光体に、GaN 系青色発光ダイオード（ピーク波長 465 nm）の青色光を照射し、その照射強度を調節したところ、その青色光を吸収して黄緑色光を発光し、蛍光体に吸収されなかったダイオードの青色光との混色によりやや青味がかった白色を示した。

【0032】

実施例 2

M¹ 源化合物として CaCO_3 ; 0.0147 モルと、 $\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 3\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$; Mg として 0.015 モル、M² 源化合物として Sc_2O_3 ; 0.0075 モルと、 Y_2O_3 ; 0.0025 モルを、それぞれ用いた外は、実施例 1 と同様にして蛍光体を製造した。得られた蛍光体は、粉末 X 線回折による解析により、表 1 に示す組成のガーネット結晶構造の化合物を母体とし、該母体内に発光中心イオンとして 3 価の Ce を含有するものであることが確認された。又、この蛍光体の発光スペクトルと励起スペクトルを測定し、図 2 に示した。この発光スペクトルから、実施例 1 と同様にして色度座標 x と y を算出したところ、 $x = 0.43$ 、 $y = 0.53$ であり、 $x + y = 0.96$ であった。又、この蛍光体に、実施例 1 と同様にして青色光を照射し、その照射強度を調節したところ、その青色光を吸収して黄色光を発光し、蛍光体に吸収されなかった青色光との混色により白色を示した。

【0033】

実施例 3

加熱処理の温度を 1200℃とした外は、実施例 1 と同様にして蛍光体を製造した。得られた蛍光体は、粉末 X 線回折による解析により、表 1 に示す組成のガーネット結晶構造の化合物を母体とし、該母体内に発光中心イオンとして 3 価の Ce を含有するものであることが確認された。又、この蛍光体の発光スペクトルから、実施例 1 と同様にして色度座標 x と y を算出したところ、 $x = 0.28$ 、 $y = 0.54$ であり、 $x + y = 0.82$ であった。又、この蛍光体に、実施例 1 と同様にして青色光を照射し、その照射強度を調節したところ、その青色光を吸収して黄緑色光を発光し、蛍光体に吸収されなかった青色光との混色によりやや青味がかかった白色を示した。

【0034】

実施例 4

M² 源化合物として Sc_2O_3 ; 0.0050 モルと、 Y_2O_3 ; 0.0050 モルを用いた外は、実施例 2 と同様にして蛍光体を製造した。得られた蛍光体は、粉末 X 線回折による解析により、表 1 に示す組成のガーネット結晶構造の化合物を母体とし、該母体内に発光中心イオンとして 3 価の Ce を含有するもので

あることが確認された。又、この蛍光体の発光スペクトルから、実施例 1 と同様にして色度座標 x と y を算出したところ、 $x = 0.47$ 、 $y = 0.50$ であり、 $x + y = 0.97$ であった。又、この蛍光体に、実施例 1 と同様にして青色光を照射し、その照射強度を調節したところ、その青色光を吸収して黄色光を発光し、蛍光体に吸収されなかった青色光との混色により白色を示した。

【0 0 3 5】

実施例 5

M^2 源化合物として Sc_2O_3 ; 0.0050 モルと、 Lu_2O_3 ; 0.0050 モルを用いた外は、実施例 2 と同様にして蛍光体を製造した。得られた蛍光体は、粉末 X 線回折による解析により、表 1 に示す組成のガーネット結晶構造の化合物を母体とし、該母体内に発光中心イオンとして 3 価の Ce を含有するものであることが確認された。又、この蛍光体の発光スペクトルから、実施例 1 と同様にして色度座標 x と y を算出したところ、 $x = 0.45$ 、 $y = 0.53$ であり、 $x + y = 0.98$ であった。又、この蛍光体に、実施例 1 と同様にして青色光を照射し、その照射強度を調節したところ、その青色光を吸収して黄色光を発光し、蛍光体に吸収されなかった青色光との混色により白色を示した。

【0 0 3 6】

実施例 6

M^1 源化合物として $CaCO_3$; 0.0147 モルと、 ZnO ; 0.015 モルを用いた外は、実施例 1 と同様にして蛍光体を製造した。得られた蛍光体は、粉末 X 線回折による解析により、表 1 に示す組成のガーネット結晶構造の化合物を母体とし、該母体内に発光中心イオンとして 3 価の Ce を含有するものであることが確認された。又、この蛍光体の発光スペクトルから、実施例 1 と同様にして色度座標 x と y を算出したところ、 $x = 0.29$ 、 $y = 0.54$ であり、 $x + y = 0.83$ であった。又、この蛍光体に、実施例 1 と同様にして青色光を照射し、その照射強度を調節したところ、その青色光を吸収して黄緑色光を発光し、蛍光体に吸収されなかった青色光との混色によりやや青味がかった白色を示した。

【0 0 3 7】

【表 1】

表 1

	蛍 光 体 組 成
実施例 1	$(\text{Ca}_{0.99})_3\text{Sc}_2\text{Si}_3\text{O}_{12.015} : \text{Ce}^{3+}$
実施例 2	$(\text{Ca}_{0.49}\text{Mg}_{0.50})_3(\text{Sc}_{0.75}\text{Y}_{0.25})_2\text{Si}_3\text{O}_{12.015} : \text{Ce}^{3+}$
実施例 3	$(\text{Ca}_{0.99})_3\text{Sc}_2\text{Si}_3\text{O}_{12.015} : \text{Ce}^{3+}$
実施例 4	$(\text{Ca}_{0.49}\text{Mg}_{0.50})_3(\text{Sc}_{0.50}\text{Y}_{0.50})_2\text{Si}_3\text{O}_{12.015} : \text{Ce}^{3+}$
実施例 5	$(\text{Ca}_{0.49}\text{Mg}_{0.50})_3(\text{Sc}_{0.50}\text{Lu}_{0.50})_2\text{Si}_3\text{O}_{12.015} : \text{Ce}^{3+}$
実施例 6	$(\text{Ca}_{0.49}\text{Zn}_{0.50})_3\text{Sc}_2\text{Si}_3\text{O}_{12.015} : \text{Ce}^{3+}$

【0038】

【発明の効果】

本発明によれば、製造が容易であると共に、演色性の高い発光素子を得ることができる蛍光体、及び、その蛍光体を用いた発光素子、並びに、その発光素子を光源とする画像表示装置及び照明装置を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】 本発明の実施例 1 で得られた蛍光体の発光スペクトル及び励起スペクトルである。

【図 2】 本発明の実施例 2 で得られた蛍光体の発光スペクトル及び励起スペクトルである。

【図 3】 波長変換材料としての本発明の蛍光体と、半導体発光素子とから構成される発光素子の一実施例を示す模式的断面図である。

【図 4】 図 3 に示す発光素子を組み込んだ面発光照明装置の一実施例を示す模式的断面図である。

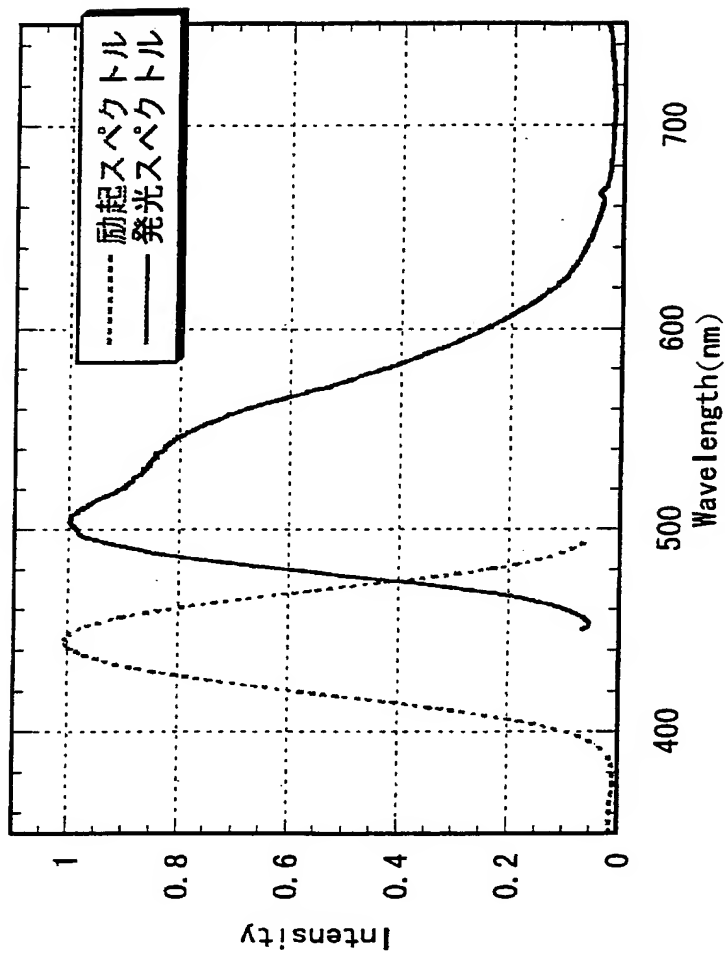
【符号の説明】

1 ; 発光素子

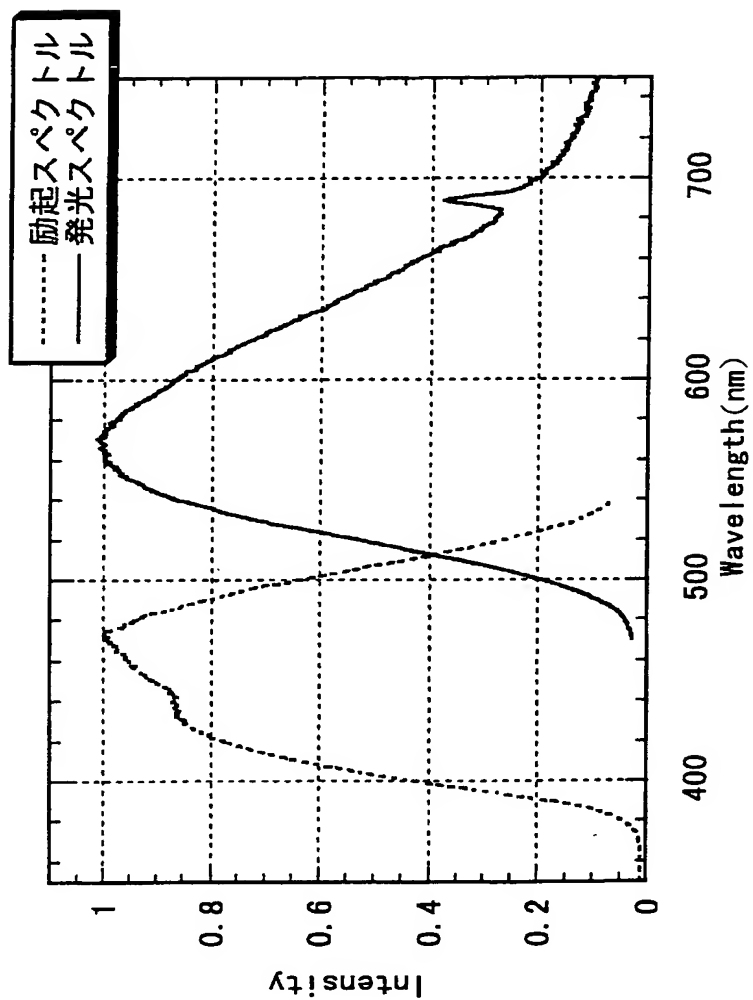
- 2 ; マウントリード
- 3 ; インナーリード
- 4 ; 半導体発光素子
- 5 ; 蛍光体含有樹脂部
- 6 ; 導電性ワイヤー
- 7 ; モールド部材
- 8 ; 面発光照明装置
- 9 ; 拡散板
- 1 0 ; 保持ケース

【書類名】 図面

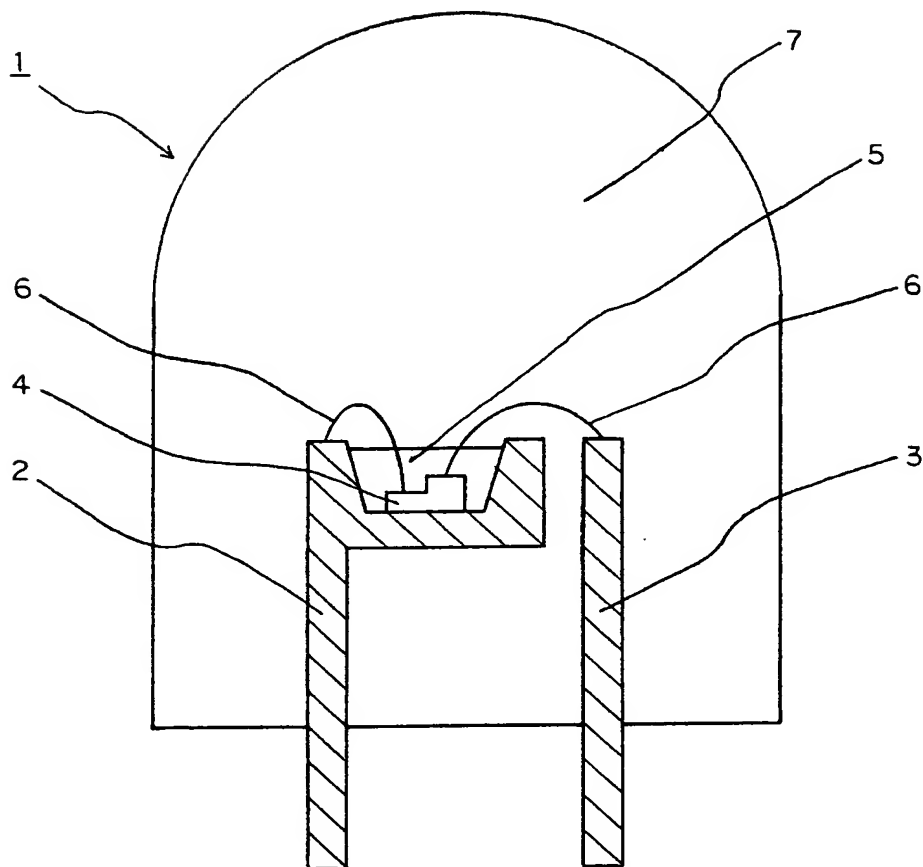
【図 1】



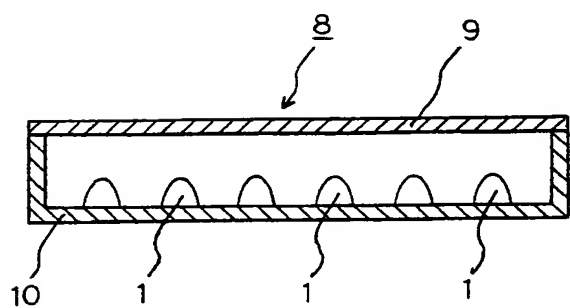
【図 2】



【図 3】



【図 4】



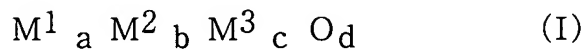


【書類名】 要約書

【要約】

【目的】 製造が容易であると共に、演色性の高い発光素子を得ることができ
る蛍光体、及び、その蛍光体を用いた発光素子、並びに、その発光素子を光源
とする画像表示装置及び照明装置を提供する。

【構成】 下記一般式(I) で表されるガーネット結晶構造の化合物を母体と
し、該母体内に発光中心イオンを含有してなる蛍光体、及び、波長変換材料とし
ての該蛍光体と、紫外光から可視光の範囲の光を発光する半導体発光素子とから
構成されてなる発光素子、並びに、該発光素子を光源とする画像表示装置及び照
明装置。



〔式(I) 中、 M^1 は2価の金属元素、 M^2 は3価の金属元素、 M^3 は4価の金
属元素をそれぞれ示し、 a は2. 7～3. 3、 b は1. 8～2. 2、 c は2. 7
～3. 3、 d は11. 0～13. 0の範囲の数である。〕

【選択図】 なし。



特願 2 0 0 1 - 2 5 7 4 2 0

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [0 0 0 0 0 5 9 6 8]

1. 変更年月日 1 9 9 4 年 1 0 月 2 0 日
[変更理由] 名称変更
住 所 東京都千代田区丸の内二丁目 5 番 2 号
氏 名 三菱化学株式会社

2. 変更年月日 2 0 0 3 年 1 0 月 1 0 日
[変更理由] 住所変更
住 所 東京都港区芝五丁目 3 3 番 8 号
氏 名 三菱化学株式会社